

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
28 juillet 2005 (28.07.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/068522 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08F 259/08, C08J 7/18, 3/28

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/003399

(22) Date de dépôt international :
28 décembre 2004 (28.12.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0315520 29 décembre 2003 (29.12.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ARKEMA [FR/FR]; 4-8, cours Michelet, FR-92800
Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **BONNET, Anthony** [FR/FR]; 14, rue du Mont Rôti, F-27170 Beaumont Le Roger (FR). **CHOPINEZ, Fabrice** [FR/FR]; 40 bis, rue de Pannette, Résidence Paris Soleil, F-2700 Evreux

(FR). **SEBIRE, Pascal** [FR/FR]; 7, chemin de Saint-Clair, Le Manoir d'Irlande, F-27300 Saint-Aubin le Vertueux (FR). **TRIBALLIER, Karine** [FR/FR]; 325, Route de la Maison Rouge, F-27800 Saint Eloi De Fourques (FR). **WERTH, Michael** [FR/FR]; 7, Allée Paul Gauguin, F-27300 Bernay (FR). **STENG, Michaela** [DE/FR]; 5bis, boulevard Dubus, F-27300 Bernay (FR).

(74) Mandataire : **SENNINGER, Thierry**; Arkema, Département Propriété Industrielle, 4-8, Cours Michelet, La Défense 10, F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR GRAFTING A FLUORINATED POLYMER, AND MULTILAYER STRUCTURES COMPRISING SAID GRAFTED POLYMER

(54) Titre : PROCÉDÉ DE GREFFAGE DE POLYMÈRE FLUORÉ ET STRUCTURES MULTICOUCHES COMPRENANT CE POLYMÈRE GREFFÉ

(57) Abstract: The invention relates to a method for grafting a compound by irradiation, that can be grafted onto a fluorinated polymer, preventing the destabilisation of the fluorinated polymer. Said method comprises the following steps: a) the fluorinated polymer is mixed in the melted state thereof with a graftable compound; b) the mixture obtained in a) is converted into films, plates, granulates or powder; c) the products from step b) are subjected to photonic (γ) or electronic (β) irradiation, in a dose of between 0.5 and 15 Mrad; and d) optionally the products from step c) are washed and/or degassed. According to said method, a stabilising agent is added to the fluorinated polymer. Said stabilising agent can be an antioxidant, a graftable metallic salt, or a combination of the two. The invention also relates to structures comprising at least one layer of said mixtures and at least one layer of another material, and to the use of said structures to obtain a barrier effect. Said structures act as a barrier to a plurality of fluids, especially to petrol and air conditioning fluids, and can take the form of bottles, tanks, containers, pipes and all kinds of recipients. They can also be transformed into films used to produce packagings.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de greffage par irradiation d'un composé greffable sur un polymère fluoré permettant d'éviter la déstabilisation du polymère fluoré comprenant les étapes suivantes a) on mélange le polymère fluoré à l'état fondu avec un composé greffable; b) le mélange obtenu en a) est mis sous forme de films, de plaques, de granulés ou de poudre; c) les produits de l'étape b) sont soumis, à une irradiation photonique (γ) ou électronique (β) sous une dose comprise entre 0,5 et 15 Mrad ; d) éventuellement on soumet les produits de l'étape c) à un lavage et/ou un dégazage ; et dans lequel un agent stabilisant est ajouté au polymère fluoré. L'agent stabilisant peut être un antioxydant, un sel métallique greffable ou bien une combinaison des deux. L'invention concerne aussi des structures comprenant au moins une couche de ces mélanges et au moins une couche d'un autre matériau. L'invention concerne aussi l'utilisation de ces structures pour obtenir un effet barrière. Ces structures sont barrière à de nombreux fluides et en particulier à l'essence et aux fluides de climatisation. Ces structures peuvent se mettre sous forme de bouteilles, réservoirs, conteneurs, tuyaux et récipients de toute sorte. Elles peuvent aussi être transformées en films avec lesquels on fait des emballages.

WO 2005/068522 A1



européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii)) pour les désignations suivantes AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, brevet ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,

HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii)) pour la désignation suivante US
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

PROCÉDÉ DE GREFFAGE DE POLYMÈRE FLUORÉ ET STRUCTURES MULTICOUCHES COMPRENANT CE POLYMÈRE GREFFÉ

[Domaine de l'invention]

Les polymères fluorés, par exemple ceux à base de fluorure de vinylidène
5 $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ (VDF) tels que le PVDF (polyfluorure de vinylidène) sont connus pour offrir d'excellentes propriétés de stabilité mécanique, une très grande inertie chimique, ainsi qu'une bonne résistance au vieillissement. Ces qualités sont exploitées pour des domaines d'application variés. Cependant, l'inertie chimique des polymères fluorés fait qu'il est difficile de les coller sur d'autres
10 matériaux. La Demanderesse a trouvé un procédé permettant de modifier le polymère fluoré afin d'améliorer le collage des polymères fluorés sur des matériaux, ce procédé consistant à greffer par irradiation un composé greffable présentant une fonction réactive. Le greffage consiste à mélanger à l'état fondu le polymère fluoré et le composé greffable qu'on veut greffer sur ledit polymère
15 fluoré puis le mélange obtenu se présentant sous forme divisée telle que des granulés est irradié. L'irradiation est par exemple réalisée à l'aide d'une bombe au cobalt.

A l'issue de l'irradiation, il se produit souvent une déstabilisation du polymère fluoré. Celle-ci peut se manifester par un changement de couleur (souvent un
20 jaunissement, voire un brunissement plus ou moins marqué) du polymère fluoré, qui, bien que ne nuisant pas aux propriétés d'adhésion du polymère fluoré, constitue un désavantage sérieux. Le changement de couleur peut survenir lors de l'irradiation elle-même ou bien lorsque le polymère fluoré modifié est refondu, par exemple lors d'une éventuelle étape de dévolatilisation
25 en extrudeuse ou bien lorsque le polymère fluoré modifié est mis en forme. Lors de l'irradiation, il se produit aussi un dégagement de HF qui peut jouer le rôle de catalyseur dans le mécanisme de déstabilisation, de façon similaire à ce qui se passe dans le cas du PVC.

La présente invention décrit un procédé permettant d'éviter la déstabilisation du
30 polymère fluoré lors du greffage sous irradiation consistant à ajouter un agent stabilisant au polymère fluoré avant l'irradiation, l'agent stabilisant pouvant être

un antioxydant ou un sel métallique greffable. Dans le cas où l'agent stabilisant est un antioxydant, celui-ci peut être aussi ajouté après l'irradiation.

[L'art antérieur et le problème technique]

- 5 Le brevet **EP 214880** décrit un procédé de fabrication de copolymères de polyfluorure de vinylidène par greffage d'un monomère sur le polyfluorure de vinylidène au moyen de rayonnements ionisants et qui comprend les étapes successives suivantes:
- 10 a) - tremper une poudre ou un film de polyfluorure de vinylidène dans une solution d'un monomère choisi dans le groupe comprenant l'acrylamide, le styrène, le méthylstyrène, l'allylglycidyl éther, la vinyl-2 pyridine, la vinyl-4 pyridine, la méthyl-2-vinyl-5 pyridine, les acrylate et méthacrylate de diméthylaminoéthyle, les acrylate et méthacrylate de diméthylaminopropyle, les acrylate et méthacrylate de diéthylaminoéthyle, les acrylate et méthacrylate de diéthylaminopropyle, la diméthylaminopropyl méthacrylamide, la N-vinyl pyrrolidone, la N-vinyl caprolactone, les acyloxy et hydroxystyrènes, l'acide vinyl sulfonique et ses dérivés, l'acide acrylique et l'acide méthacrylique, pour imprégner dudit monomère la poudre ou le film de polyfluorure de vinylidène,
- 15 b) - irradier la poudre ou le film imprégné au moyen de rayonnements ionisants, en l'absence d'oxygène, et
- 20 c) - soumettre ensuite le copolymère greffé obtenu à une réaction chimique pour lui conférer un caractère ionique lorsque le monomère greffé n'a pas de caractère ionique.
- 25 La demande de brevet **WO 0017889** décrit des revêtements de câbles électriques comprenant successivement une couche constituée d'un terpolymère éthylène-acrylate d'alkyle-anhydride maléïque et une couche d'un copolymère fluoré VDF/HFP. Pour améliorer l'adhérence de ces couches, on soumet l'ensemble à des radiations ionisantes.
- 30 Le brevet **US 5576106** décrit un procédé pour greffer un monomère fonctionnel insaturé sur la surface d'un polymère fluoré en poudre. On mélange de

l'anhydride maléique en poudre et le polymère fluoré puis on les met dans un sac en polyéthylène et après avoir chassé l'air contenu dans le sac on soumet le sac contenant le mélange de poudre à une irradiation comprise entre 3 et 6 Mrad. Selon une variante l'anhydride maléïque est dissous dans l'acétone puis
5 on mélange l'ensemble avec le polymère fluoré en poudre et ensuite on évapore l'acétone. On irradie ensuite comme ci-dessus. Le polymère fluoré modifié par greffage par irradiation est ensuite utilisé dans des structures multicouches. Dans tous les exemples, on n'utilise que des élastomères fluorés. Les forces de pelage entre une couche de polymère fluoré modifié par greffage
10 par irradiation selon ces arts antérieurs et un autre matériau sont insuffisantes pour de nombreuses applications en particulier dans les structures comprenant des polyoléfines.

Le brevet **US 5409997** décrit une composition à base d'un terpolymère éthylène/tétrafluoroéthylène/termonomère réticulé à l'aide d'un composé difonctionnel stable jusqu'à 200°C et au-delà et qui a été greffé par irradiation. Les composés difonctionnels préférés sont les di(méth)acrylates métalliques, tels que par exemple le diacrylate ou le diméthacrylate de zinc.

20 ***[Brève description de l'invention]***

La présente invention concerne un procédé de greffage par irradiation d'un composé greffable sur un polymère fluoré permettant d'éviter la déstabilisation du polymère fluoré comprenant les étapes suivantes :

25 a) on mélange le polymère fluoré à l'état fondu avec un composé greffable ;

b) le mélange obtenu en a) est mis sous forme de films, de plaques, de granulés ou de poudre ;

c) les produits de l'étape b) sont soumis, à une irradiation photonique (γ) ou électronique (β) sous une dose comprise entre 0,5 et 15 Mrad ;

30 d) éventuellement on soumet les produits de l'étape c) à un lavage et/ou un dégazage ;

et dans lequel un agent stabilisant est ajouté au polymère fluoré.

L'agent stabilisant peut être un antioxydant, un sel métallique greffable ou bien une combinaison des deux.

5

Selon une première forme de l'invention, l'agent stabilisant est ajouté au polymère fluoré avant l'irradiation. Cette première forme de l'invention concerne donc un procédé de greffage par irradiation d'un composé greffable sur un polymère fluoré permettant d'éviter la déstabilisation du polymère fluoré dans lequel :

10

a) on mélange le polymère fluoré à l'état fondu avec un composé greffable et à un agent stabilisant ;

b) le mélange obtenu en a) est mis sous forme de films, de plaques, de granulés ou de poudre ;

15

c) les produits de l'étape b) sont soumis, à une irradiation photonique (γ) ou électronique (β) sous une dose comprise entre 0,5 et 15 Mrad ;

d) éventuellement on soumet les produits de l'étape c) à un lavage et/ou un dégazage.

20

L'agent stabilisant peut être un antioxydant, un sel métallique greffable ou bien un mélange des deux.

Selon une autre forme de l'invention, dans le cas où l'agent stabilisant est un antioxydant, celui-ci peut être ajouté après l'irradiation. Cette autre forme de l'invention concerne donc un procédé de greffage par irradiation d'un composé greffable sur un polymère fluoré permettant d'éviter la déstabilisation du polymère fluoré dans lequel :

25

a) on mélange le polymère fluoré à l'état fondu avec un composé greffable ;

30

b) le mélange obtenu en a) est mis sous forme de films, de plaques, de granulés ou de poudre ;

c) les produits de l'étape b) sont soumis, à une irradiation photonique (γ) ou électronique (β) sous une dose comprise entre 0,5 et 15 Mrad ;

d) un antioxydant est ajouté aux produits de l'étape c) ;

e) éventuellement on soumet les produits de l'étape d) à un lavage et/ou
5 un dégazage.

Il n'est pas exclu que selon cette autre forme de l'invention, à l'étape a), un sel métallique greffable soit mélangé au polymère fluoré et au composé greffable.

10 L'invention est relative aussi à un polymère fluoré sur lequel est greffé par irradiation un composé greffable et un sel métallique greffable.

Le polymère fluoré modifié par greffage sous irradiation obtenu selon l'invention ou sa variante peut être utilisé tel quel ou en mélange soit avec le même
15 polymère fluoré mais non greffé soit avec un autre polymère fluoré soit avec un autre polymère tel que par exemple un polymère acrylique. A titre d'exemple de polymère acrylique, on peut citer un homo- ou copolymère du méthacrylate de méthyle contenant plus de 51% de méthacrylate de méthyle ainsi que les modifiants choc de type core-shell (cœur-écorce).

20

L'invention concerne aussi des structures comprenant au moins une couche de ce polymère fluoré modifié par greffage par irradiation et au moins une couche d'un autre matériau.

25 L'invention concerne aussi l'utilisation de ces structures pour obtenir un effet barrière. Ces structures sont barrière à de nombreux fluides et en particulier à l'essence et aux fluides de climatisation. Ces structures peuvent se mettre sous forme de bouteilles, réservoirs, conteneurs, tuyaux et récipients de toute sorte. Elles peuvent aussi être transformées en films avec lesquels on fait des
30 emballages. L'utilisation conjointe d'un polymère fluoré imperméable aux fluides apolaires et d'une polyoléfine imperméable aux fluides polaires est particulièrement intéressante car elle permet d'obtenir une barrière très efficace

aux essences contenant des liquides comme le M15 (iso-octane 42,5%, toluène 42,5% et méthanol 15% en volume) ou le TF1 (45% toluène, 45% iso-octane et 10% éthanol en volume).

- 5 L'invention concerne aussi des structures dans lesquelles le polymère fluoré est utilisé pour protéger des substrats.

Dans les structures précédentes, le polymère fluoré modifié par greffage par irradiation peut être utilisé seul ou en mélange comme cité plus haut.

10

- L'invention concerne aussi le polymère fluoré modifié par greffage par irradiation dans la masse. Elle concerne le polymère fluoré modifié par greffage par irradiation dans la masse en mélange soit avec le même polymère fluoré mais non greffé soit avec un autre polymère fluoré soit avec un autre polymère tel que par exemple un polymère acrylique. A titre d'exemple de polymère acrylique on peut citer le PMMA et les modifiants choc de type core shell (cœur écorce).
- 15

[Description détaillée de l'invention]

S'agissant du polymère fluoré, on désigne ainsi tout polymère ayant dans sa chaîne au moins un monomère choisi parmi les composés contenant un groupe vinyle capable de s'ouvrir pour se polymériser et qui contient, directement
 5 attaché à ce groupe vinyle, au moins un atome de fluor, un groupe fluoroalkyle ou un groupe fluoroalkoxy.

A titre d'exemple de monomère on peut citer le fluorure de vinyle; le fluorure de vinylidène (VDF); le trifluoroéthylène (VF₃); le chlorotrifluoroéthylène (CTFE); le
 10 1,2-difluoroéthylène; le tétrafluoroéthylène (TFE); l'hexafluoropropylène (HFP); les perfluoro(alkyl vinyl) éthers tels que le perfluoro(méthyl vinyl)éther (PMVE), le perfluoro(éthyl vinyl) éther (PEVE) et le perfluoro(propyl vinyl)éther (PPVE); le perfluoro(1,3-dioxole); le perfluoro(2,2-diméthyl-1,3-dioxole) (PDD); le produit de formule CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂X dans laquelle X est SO₂F, CO₂H,
 15 CH₂OH, CH₂OCN ou CH₂OPO₃H; le produit de formule CF₂=CFOCF₂CF₂SO₂F; le produit de formule F(CF₂)_nCH₂OCF=CF₂ dans laquelle n est 1, 2, 3, 4 or 5 ; le produit de formule R₁CH₂OCF=CF₂ dans laquelle R₁ est l'hydrogène ou F(CF₂)_z et z vaut 1, 2, 3 ou 4; le produit de formule R₃OCF=CH₂ dans laquelle R₃ est F(CF₂)_z- et z est 1, 2, 3 or 4; le perfluorobutyl éthylène (PFBE); le 3,3,3-
 20 trifluoropropène et le 2-trifluorométhyl-3,3 3 -trifluoro-1-propène.

Le polymère fluoré peut être un homopolymère ou un copolymère, il peut aussi comprendre des monomères non fluorés tels que l'éthylène.

A titre d'exemple le polymère fluoré est choisi parmi :

- 25 - les homo- et copolymères du fluorure de vinylidène (VDF) contenant de préférence au moins 50% en poids de VDF, le copolymère étant choisi parmi le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), l'hexafluoropropylène (HFP), le trifluoroéthylène (VF₃) et le tétrafluoroéthylène (TFE),
- les homo- et copolymères du trifluoroéthylène (VF₃),
- 30 - les copolymères, et notamment terpolymères, associant les restes des motifs chlorotrifluoroéthylène (CTFE), tétrafluoroéthylène (TFE),

hexafluoropropylène (HFP) et/ou éthylène et éventuellement des motifs VDF et/ou VF_3 .

Avantageusement le polymère fluoré est du poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) homopolymère ou copolymère. De préférence, le PVDF contient, en poids, au moins 50% de VDF, plus préférentiellement au moins 75% et mieux encore au moins 85%. Le comonomère est avantageusement l'HFP.

Avantageusement, le PVDF a une viscosité allant de 100 Pa.s à 2000 Pa.s, la viscosité étant mesurée à 230°C, à un gradient de cisaillement de 100 s^{-1} à l'aide d'un rhéomètre capillaire. En effet, ces PVDF sont bien adaptés pour l'extrusion et pour l'injection. De préférence, le PVDF a une viscosité allant de 300 Pa.s à 1200 Pa.s, la viscosité étant mesurée à 230°C, à un gradient de cisaillement de 100 s^{-1} à l'aide d'un rhéomètre capillaire. Ainsi, les PVDF commercialisés sous la marque KYNAR[®] 710 ou 720 sont parfaitement adaptés pour cette formulation.

Il n'est pas exclu que le polymère fluoré présente des fonctions polaires introduites directement par copolymérisation avec un monomère adapté. Dans ce cas, à l'issue du greffage par irradiation, on aurait un polymère fluoré présentant des fonctions polaires issues à la fois de la copolymérisation et du procédé selon l'invention.

S'agissant du composé greffable, celui-ci possède au moins une double liaison C=C ainsi qu'au moins une fonction polaire qui peut être une fonction :

- acide carboxylique,
- acide sulfonique,
- anhydride d'acide carboxylique,
- époxyde,
- ester d'acide carboxylique,
- silyle,
- amide carboxylique,

- hydroxy,
- isocyanate.

La fonction polaire n'est pas une fonction sel d'acide carboxylique.

- 5 Citons à titre d'exemples de composés greffables l'acide méthacrylique, l'acide acrylique, l'acide undécylénique, l'acide crotonique, l'acide itaconique, l'anhydride maléïque, l'anhydride dichloromaléïque, l'anhydride difluoromaléïque, l'anhydride itaconique, l'anhydride crotonique, l'acrylate ou le méthacrylate de glycidile, l'allyl glycidyl éther, les vinyles silanes tel que le vinyl
- 10 triméthoxysilane, le vinyl triéthoxysilane, le vinyl triacétoxysilane, le γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane, le maléate de mono-éthyle, le maléate de diéthyle, le fumarate de monométhyle, le fumarate de diméthyle, l'itaconate de monométhyle et l'itaconate de diéthyle
- 15 De par la présence d'une double liaison $C=C$ sur le composé greffable, il n'est pas exclu que le composé greffable polymérise pour donner des chaînes de polymère soit greffées sur le polymère fluoré, soit libres c'est-à-dire non-attachées au polymère fluoré. On entend par chaîne de polymère un enchaînement de plus de 10 unités du composé greffable. Dans le cadre de
- 20 l'invention, afin de favoriser les propriétés d'adhésion du polymère fluoré modifié, il est préférable de limiter la présence de chaînes de polymère greffées ou libres, donc de chercher à obtenir des chaînes de moins de 10 unités du composé greffable. De préférence, on se limitera à des chaînes de moins de 5 unités de composés greffables, et de manière encore plus préférée de moins de
- 25 2 unités de composé greffable. De même, il n'est pas exclu qu'il y ait plus d'une double liaison $C=C$ sur le composé greffable. Ainsi par exemple, des composés greffables tels que le méthacrylate d'allyle, le triméthacrylate de triméthylolpropane ou bien le diméthacrylate d'éthylène glycol peuvent être utilisés. Cependant, la présence de plus d'une double liaison sur le composé
- 30 greffable peut conduire à une réticulation du polymère fluoré, donc à une modification des propriétés rhéologiques voire même à la présence de gels, ce qui n'est pas souhaité. Il peut alors être difficile d'obtenir un bon rendement du

greffage tout en limitant la réticulation. Aussi, les composés greffables ne contenant qu'une seule double liaison C=C sont préférés. Les composés greffables préférés sont donc ceux possédant une seule double liaison C=C et au moins une fonction polaire.

5

Les anhydrides d'acide carboxylique sont préférés car ils ont peu tendance à polymériser ni même à donner lieu à une réticulation et procurent de bonnes propriétés d'adhésion. Parmi eux, l'anhydride maléïque l'est tout particulièrement.

10

Dans le mélange à l'issue de l'étape a), la teneur en composé greffable est de 0,1 à 10%, de préférence 0,1 à 5%, de composé greffable pour 99,9 à 90%, de préférence 99,9 à 95% de polymère fluoré.

15 **S'agissant de l'agent stabilisant**, celui-ci peut être :

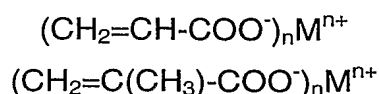
- un sel métallique greffable,
- ou un antioxydant.

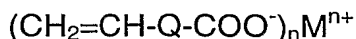
Une combinaison des deux types d'agent stabilisant peut aussi être envisagée.

20 Cette combinaison peut consister soit à mélanger un sel métallique greffable et un antioxydant au polymère fluoré avant l'irradiation, soit à mélanger un sel métallique greffable avant l'irradiation et un antioxydant après l'irradiation.

25 De préférence, l'agent stabilisant est un antioxydant, utilisé seul c'est-à-dire pas en combinaison avec un sel métallique greffable et ajouté de façon préférentielle après l'irradiation.

S'agissant du sel métallique greffable, celui-ci comprend une seule double liaison C=C et une fonction sel d'acide carboxylique. Il peut être représenté par
30 l'une des formules suivantes :





avec :

Q désignant un groupement aliphatique linéaire ou cyclique, éventuellement substitué, aromatique, éventuellement substitué,

5 M désignant un cation métallique de valence n pouvant être choisi parmi Ca^{2+} , Na^+ , Zn^{2+} .

A titre d'exemples, on peut citer les undécylénates de zinc, de calcium ou de sodium, l'acrylate de zinc, le méthacrylate de zinc, le méthacrylate de sodium.

10 Les undécylénates de zinc, de calcium ou de sodium sont préférés.

Le cation métallique préféré est Zn^{2+} . Parmi les sels métalliques greffables comportant le cation Zn^{2+} , l'undécylénate de zinc est tout particulièrement préféré.

15

Dans le mélange à l'issue de l'étape a), la teneur en sel métallique greffable est de 0,1 à 10%, de préférence 0,1 à 5%, de sel métallique greffable pour 99,9 à 90%, de préférence 99,9 à 95% de polymère fluoré.

20 **S'agissant de l'antioxydant**, celui-ci peut être un antioxydant phénolique. Il peut s'agir par exemple d'un monophénol alkylé tel que le 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol, 2,6-di-tert-butylphénol (IRGANOX[®] 140), 2-tert-butyl-4,6-diméthylphénol, 2,6-di-tert-butyl-4-éthylphénol, 2,6-di-tert-butyl-4-n-butylphénol, 2,6-di-tert-butyl-4-isobutylphénol, 2,6-di-cyclopentyl-4-méthylphénol, 2-(β-méthylcyclohexyl)-4,6-diméthylphénol, 2,6-di-octa-décyl-4-méthylphénol, 2,4,6-tri-cyclohexylphénol, 2,6-di-tert-butyl-4-methoxyméthylphénol, o-tert-butylphénol, 2,6-dinonyl-4-méthylphénol, le 2,4-diméthyl-6-(1'-méthylundécyl)phénol, 2,4-diméthyl-6-(1'-méthylheptadécyl)phénol, tetrakis-(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxyméthyl)methane (IRGANOX[®] 1010), thiodiethylene bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate (Irganox[®] 1035), octadecyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate (IRGANOX[®] 1076).

25

30

Il peut s'agir aussi d'une hydroquinone alkylée telle que par exemple le 2,6-di-tert-butyl-4-methoxyphénol, 2,5-di-tert-butyl-hydroquinone, 2,5-di-tert-amyl-hydroquinone, 2,6-diphenyl- 4-octa-décyloxyphénol.

5

Il peut s'agir aussi d'un alkylidene- bisphénol tel que par exemple le 2,2'-méthylène-bis-(6-tert-butyl-4-méthylphénol) , 2,2'-méthylène-bis-(6-tert-butyl-4-éthylphénol), 2,2'-méthylène-bis-(4-méthyl-6-(α -methyl-cyclohexyl)-phénol), 2,2'- méthylène-bis-(4-méthyl-6-cyclohexylphénol), 2,2'-méthylène-bis-(6-nonyl-4-méthylphénol), 2,2'-méthylène-bis-(4,6-di-tert-butylphénol), 2,2'-éthylidène-bis-(4,6-di-tert-butylphénol), 2,2'-éthylidène-bis-(6-tert-butyl-4- ou -5-isobutylphénol), 2,2'-méthylène-bis-(6-(α -méthylbenzyl-4- nonylphénol), 2,2'-méthylène-bis-(6-(α,α -di-méthylbenzyl)-4-nonylphénol), 4,4'-méthylène-bis-(2,6-di-tert-butyl- phénol), 4,4'- méthylène-bis-(6-tert-butyl-2-methylphénol), 1,1-bis-
10 (5- tert-butyl-4-hydroxy-2-methyl-phénol)-butane, 2,6-di-(3-tert-butyl-5- methyl-2-hydroxy-benzyl)-4-méthylphénol, 1,1,3-tris-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)-3-n-dodécyl)-mercaptobutane, éthylèneglycol-bis-[3,3-bis-(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphényl)-butyrate], bis-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-méthylphényl)-dicyclopentadiène, bis-[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-méthyl-benzyl)-6- tert-butyl-
15 4-methyl-phényl]-téréphthalate.

20

Il peut s'agir aussi d'un composé benzylique tel que le 1,3,5-tri-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-triméthyl-benzène, bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfide, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-mercaptoacétique
25 acid-isooctylester, bis-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-diméthyl-benzyl) dithioltéréphthalate, 1,3,5-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurate, 1,3,5-tris-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-diméthylbenzyl)-isocyanurate, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonic acid- dioctadécylester, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonic acid- monoéthylester.

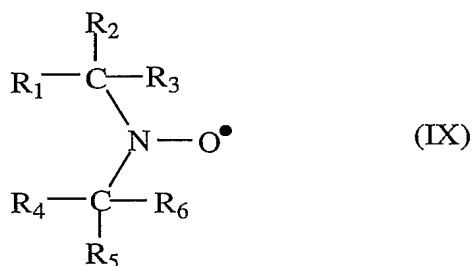
30

Il peut s'agir aussi d'un cylaminophénol tel que par exemple le 4-hydroxy-lauric acid anilide, 4-hydroxy-stearic acid anilide, 2,4-bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert-

butyl-4-hydroxyanilino)-s-triazine, N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)-carbamic acid octyl ester.

L'antioxydant peut être aussi un phosphite ou phosphonite par exemple le
 5 triphényl phosphite, un diphényl alkyl phosphite, un phényl dialkyl phosphite, tris(nonylphényl) phosphite, trilauryl phosphite, trioctadécyl phosphite, distéaryl pentaérythritol diphosphite, tris(2,4-di-tert-butylphényl) phosphite, diisodécyl pentaérythritol diphosphite, bis(2,4-di-tert-butylphényl) pentaérythritol diphosphite, bis(2,6-di-tert-butyl méthylphényl) pentaérythritol diphosphite,
 10 bisisodecyloxy-pentaérythritol diphosphite, bis(2,4-di-tert-butyl méthylphényl) pentaérythritol diphosphite, bis(2,4,6-tri-tert-butylphényl) pentaérythritol diphosphite, tristéaryl sorbitol triphosphite, tetrakis (2,4-di-tertbutylphényl) 4,4'-biphénylènediphosphonite, 6-isooctyloxy,10-tetra-tert-butyl-dibenzo[d,
 f][1,3,2]dioxaphosphépin, 6-fluoro-2,4,8,10 tetra-tert-butyl methyl- dibenzol
 15 [d,g][1,3,2] dioxaphosphocin, bis(2,4-di-tertbutyl méthylphényl) methyl phosphite, and bis(2,4-di-tert-butyl méthylphényl) ethyl phosphite.

Il peut également s'agir d'un composé de type nitroxyde représenté par la formule générale :



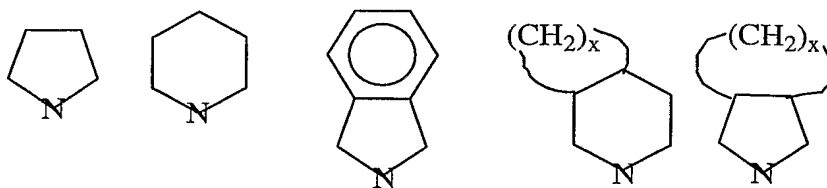
20

dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 et R_6 désignent des groupements :

- alkyles linéaires ou branchés en C_1 - C_{20} , de préférence en C_1 - C_{10} tels que méthyle, éthyle, propyle, butyle, isopropyle, isobutyle, tertibutyle, néopentyle, substitués ou non,
- 25 - aryles en C_6 - C_{30} substitués ou non tels que benzyle, aryl(phényl) cycliques saturés en C_1 - C_{30}

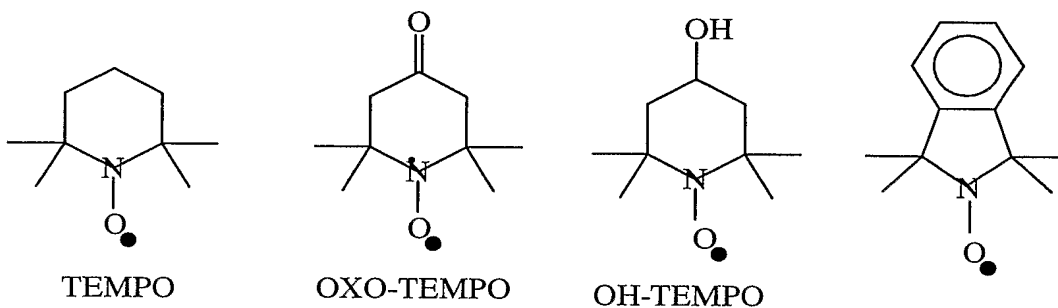
et dans laquelle les groupements R_1 et R_4 peuvent faire partie d'une structure cyclique R_1 -CNC- R_4 éventuellement substituée pouvant être choisie parmi :

14



dans lesquelles x désigne un entier compris entre 1 et 12.

A titre d'exemples, on pourra utiliser les nitroxydes suivants :



10 Parmi les antioxydants décrits précédemment, les monophénols alkylés sont tout particulièrement préférés, et plus particulièrement l'Irganox[®] 1010 de la société CIBA. Il pourra s'agir aussi d'un mélange de plusieurs antioxydants choisis parmi les antioxydants décrits précédemment, par exemple un monophénol alkylé et un phosphite.

15 La teneur en antioxydant(s) est de 0,001 à 2%, de préférence 0,001 à 1%, pour 99,999 à 98%, de préférence 99,999 à 99%, de polymère fluoré.

S'agissant du polymère fluoré modifié, celui-ci conserve les bonnes propriétés de résistance chimique du polymère fluoré. Grâce au greffage par irradiation, il peut être collé ou associé à d'autres structures.

20 Dans le cas où l'agent stabilisant est un antioxydant, on obtient donc après irradiation un polymère fluoré sur lequel est greffé un composé greffable et stabilisé par antioxydant(s). La teneur en composé greffable greffé, c'est-à-dire lié au polymère fluoré par une liaison covalente, est de 0,1 à 5%, de préférence 0,1 à 2,5%, pour 99,9 à 95,0%, de préférence 99,9 à 97,5%, de polymère

fluoré. La teneur en antioxydant est de 0,001 à 2%, de préférence 0,001 à 1%, pour 99,999 à 98%, de préférence 99,999 à 99%, de polymère fluoré.

5 Dans le cas où l'agent stabilisant est un sel métallique greffable, on obtient donc après l'irradiation un polymère fluoré sur lequel est greffé un composé greffable et stabilisé par un sel métallique greffable. La teneur en composé greffable greffé, c'est-à-dire lié au polymère fluoré par une liaison covalente, est de 0,1 à 5%, de préférence 0,1 à 2,5%, pour 99,9 à 95,0%, de préférence 99,9 à 97,5%, de polymère fluoré. La teneur en sel métallique greffé, c'est-à-dire lié
10 au polymère fluoré par une liaison covalente, est de 0,1 à 5%, de préférence 0,1 à 2,5%, pour 99,9 à 95,0%, de préférence 99,9 à 97,5%, de polymère fluoré.

Une combinaison des deux types d'agent stabilisant peut aussi être envisagée.
15 La combinaison peut consister soit à mélanger un sel métallique greffable et un antioxydant au polymère fluoré avant l'irradiation, soit à mélanger un sel métallique greffable avant l'irradiation et un antioxydant après l'irradiation. On obtient donc après l'irradiation un polymère fluoré sur lequel est greffé un composé greffable et stabilisé par un sel métallique greffable et par
20 antioxydant(s). La teneur en composé greffable greffé, c'est-à-dire lié au polymère fluoré par une liaison covalente, est de 0,1 à 5%, de préférence 0,1 à 2,5%, pour 99,9 à 95,0%, de préférence 99,9 à 97,5%, de polymère fluoré. La teneur en sel métallique greffé, c'est-à-dire lié au polymère fluoré par une liaison covalente, est de 0,1 à 5%, de préférence 0,1 à 2,5%, pour 99,9 à
25 95,0%, de préférence 99,9 à 97,5%, de polymère fluoré. La teneur en antioxydant est de 0,001 à 2%, de préférence 0,001 à 1%, pour 99,999 à 98%, de préférence 99,999 à 99%, de polymère fluoré.

De façon préférée, le polymère fluoré modifié est un polymère fluoré sur lequel
30 est greffé de l'anhydride maléïque et un sel métallique greffable. De façon encore plus avantageuse, il s'agit d'un polymère fluoré sur lequel est greffé de l'anhydride maléïque et de l'undécylénate de zinc.

S'agissant du greffage proprement dit, celui-ci s'effectue en plusieurs étapes.

5 Selon une première forme de l'invention, l'agent stabilisant est ajouté au polymère fluoré avant l'irradiation. Cette première forme de l'invention concerne donc un procédé de greffage par irradiation d'un composé greffable sur un polymère fluoré permettant d'éviter la déstabilisation du polymère fluoré dans lequel :

- 10 a) on mélange le polymère fluoré à l'état fondu avec un composé greffable et à un agent stabilisant ;
- b) le mélange obtenu en a) est mis sous forme de films, de plaques, de granulés ou de poudre ;
- c) les produits de l'étape b) sont soumis, à une irradiation photonique (γ)
- 15 ou électronique (β) sous une dose comprise entre 0,5 et 15 Mrad ;
- d) éventuellement on soumet les produits de l'étape c) à un lavage et/ou un dégazage.

L'agent stabilisant peut être un antioxydant, un sel métallique greffable ou bien

20 un mélange des deux.

Selon une autre forme de l'invention, dans le cas où l'agent stabilisant est un antioxydant, celui-ci peut être ajouté après l'irradiation. Cette autre forme de l'invention concerne donc un procédé de greffage par irradiation d'un composé

25 greffable sur un polymère fluoré permettant d'éviter la déstabilisation du polymère fluoré dans lequel :

- a) on mélange le polymère fluoré à l'état fondu avec un composé greffable ;
- b) le mélange obtenu en a) est mis sous forme de films, de plaques, de
- 30 granulés ou de poudre ;
- c) les produits de l'étape b) sont soumis, à une irradiation photonique (γ) ou électronique (β) sous une dose comprise entre 0,5 et 15 Mrad ;

d) un antioxydant est ajouté aux produits de l'étape c) ;

e) éventuellement on soumet les produits de l'étape d) à un lavage et/ou un dégazage.

- 5 Il n'est pas exclu que selon cette autre forme de l'invention, un sel métallique greffable soit mélangé au polymère fluoré et au composé greffable.

Selon l'une ou l'autre forme de l'invention, l'étape a) s'effectue dans tout dispositif de mélange tel que des extrudeuses ou des malaxeurs utilisés dans
10 l'industrie des thermoplastiques. A l'issue de l'étape a), il est possible que certains des composés les plus volatils soient entraînés dans l'extrudeuse ou le mélangeur (l'entraînement de ces composés pouvant aller jusqu'à 50% en poids de la quantité initiale introduite) et soient récupérés dans les circuits d'évents.

15

S'agissant de l'étape c), les produits récupérés à l'issue de l'étape b) sont avantageusement conditionnés en sacs de polyéthylène et l'air est chassé puis ils sont fermés. Quant à la méthode d'irradiation, on pourra utiliser sans distinction l'irradiation électronique plus connue sous la dénomination irradiation
20 bêta et l'irradiation photonique plus connue sous la dénomination irradiation gamma. Avantageusement, la dose est comprise entre 0,5 et 6 Mrad et de préférence entre 0,5 et 3 Mrad. Le greffage à l'aide d'une bombe au cobalt est tout particulièrement préféré. Le greffage est réalisé dans la masse du polymère et non à sa surface. L'un des avantages du greffage par irradiation
25 est de pouvoir obtenir des teneurs en composé greffable greffé plus élevées qu'avec les procédés de greffage classiques utilisant un amorceur radicalaire. Ainsi, typiquement, avec le procédé de greffage par irradiation, il est possible, si cela est désiré, d'obtenir des teneurs supérieures à 1% (1 part de composé greffable pour 99 parts du polymère fluoré), voire même supérieure à 1,5%,
30 alors qu'avec un procédé de greffage classique en extrudeuse, la teneur est de l'ordre de 0,1 à 0,4%.

- Un autre avantage du greffage par irradiation est qu'il est réalisé à « froid », typiquement à des températures inférieures à 100°C, voire 70°C, de sorte que le mélange du polymère fluoré et du composé greffable n'est pas à l'état fondu comme pour un procédé de greffage classique en extrudeuse. Une différence
- 5 essentielle est donc que, dans le cas d'un polymère fluoré semi-cristallin (comme pour le PVDF par exemple), le greffage a lieu dans la phase amorphe et non dans la phase cristalline alors qu'il se produit un greffage homogène dans le cas d'un greffage en extrudeuse. Le composé greffable ne se répartit donc pas identiquement sur les chaînes du polymère fluoré dans le cas du
- 10 greffage par irradiation et dans le cas du greffage en extrudeuse. Le produit fluoré modifié présente donc une répartition différente du composé greffable sur les chaînes du polymère fluoré par rapport à un produit qui serait obtenu par un greffage en extrudeuse.
- 15 Pendant cette étape d'irradiation, il se forme une quantité plus ou moins importante de HF laquelle joue un rôle dans la déstabilisation du polymère fluoré, sans doute de façon similaire à ce qui se passe avec le PVC. Sans être tenue à aucune explication du rôle exact du sel métallique greffable qui peut être utilisé comme agent stabilisant, la Demanderesse envisage que le HF est
- 20 susceptible d'interagir avec le sel métallique greffable pour donner le fluorure métallique et l'acide carboxylique correspondants. Par exemple, en présence d'undécylénate de zinc, on pourra avoir une réaction du type :
- $$\text{undécylénate de zinc greffé} + \text{HF} \rightarrow \text{acide undécylénique greffé} + \text{ZnF}_2$$
- 25 Cette réaction n'est pas complète de sorte qu'il reste toujours du sel métallique greffable lié au polymère fluoré. De plus, la présence d'acide undécylénique greffé obtenu par la réaction avec HF peut renforcer les propriétés d'adhésion du polymère fluoré.
- 30 Les produits issus de l'étape c) (1^{ère} forme de l'invention) ou de l'étape d) (autre forme de l'invention) peuvent être éventuellement lavés et/ou dégazés. On peut laver avec des solvants du type chlorobenzène ou encore à l'acétone.

On peut aussi plus simplement dégazer sous vide, éventuellement en chauffant.

Le polymère fluoré modifié peut être utilisé dans plusieurs types de structures en étant collé ou associé à d'autres matériaux.

A titre d'exemple de structures selon l'invention, on peut citer celle comprenant successivement une couche intérieure en contact avec le fluide à transporter ou à stocker constituée du polymère fluoré modifié par greffage par irradiation selon l'invention et directement attachée à celle-ci une couche extérieure de polyoléfine. La polyoléfine peut être du polyéthylène ou un copolymère de l'éthylène et d'une alpha-oléfine, du polypropylène ou un copolymère du propylène et d'une alpha-oléfine. La polyoléfine préférée est le polyéthylène ou un copolymère de l'éthylène et d'une alpha-oléfine. Cette structure est utile pour des réservoirs d'essence pour les automobiles.

Selon une variante, cette structure comprend une couche de polymère fluoré, de préférence du PVDF, disposée du côté du polymère fluoré modifié par greffage par irradiation. C'est-à-dire que la structure comprend successivement une couche de polymère fluoré, de préférence du PVDF, une couche constituée du polymère fluoré modifié par greffage par irradiation selon l'invention et directement attachée à celle-ci une couche extérieure de polyoléfine telle que définie précédemment. La couche de polymère fluoré modifié par greffage par irradiation est une couche de liant entre la couche de PVDF et la couche de polyoléfine.

Dans les structures précédentes on peut disposer entre la couche de polymère fluoré modifié par greffage par irradiation et la couche de polyoléfine une couche de polyoléfine fonctionnalisée ayant des fonctions capables de réagir avec les fonctions greffées sur le polymère fluoré. Par exemple, si on a greffé de l'anhydride maléïque sur le polymère fluoré la couche de polyoléfine fonctionnalisée peut par exemple être un copolymère de l'éthylène, de

méthacrylate de glycidyle et éventuellement d'acrylate d'alkyle éventuellement en mélange avec du polyéthylène.

5 Dans les structures précédentes, la couche intérieure en contact avec le fluide à transporter ou à stocker peut contenir du noir de carbone, des nanotubes de carbone ou tout autre additif capable de la rendre conductrice pour éviter l'accumulation d'électricité statique.

10 A titre d'exemple de structures selon l'invention on peut citer aussi celle comprenant successivement une couche constituée du polymère fluoré modifié par greffage par irradiation selon l'invention disposée entre 2 couches de polyoléfine telle que définie précédemment. Cette structure est utile pour des réservoirs d'essence pour les automobiles. Dans les structures précédentes, on peut disposer entre la couche de polymère fluoré modifié par greffage par
15 irradiation et l'une ou les 2 couches de polyoléfine une couche de polyoléfine fonctionnalisée ayant des fonctions capables de réagir avec les fonctions greffées sur le polymère fluoré. Par exemple si on a greffé de l'anhydride maléïque sur le polymère fluoré la couche de polyoléfine fonctionnalisée est par exemple un copolymère de l'éthylène, du méthacrylate de glycidyle et
20 éventuellement d'un acrylate d'alkyle éventuellement en mélange avec du polyéthylène.

A titre d'autre exemple de structures selon l'invention, on peut citer celle comprenant successivement une couche intérieure en contact avec le fluide à
25 transporter ou a stocker constituée du polymère fluoré modifié par greffage par irradiation selon l'invention et directement attachée à celle-ci une couche extérieure de polyamide. Cette structure est utile pour des tuyaux d'essence pour les automobiles. Selon une variante, cette structure comprend une couche de polymère fluoré, de préférence du PVDF, disposée du côté du polymère
30 fluoré modifié par greffage par irradiation. C'est-à-dire que la structure comprend successivement une couche de polymère fluoré, de préférence du PVDF, une couche constituée du polymère fluoré modifié par greffage par

irradiation selon l'invention et directement attachée à celle ci une couche extérieure de polyamide. La couche de polymère fluoré modifié par greffage par irradiation est une couche de liant entre la couche de PVDF et la couche de polyamide. Dans les structures précédentes on peut disposer entre la couche

5 de polymère fluoré modifié par greffage par irradiation et la couche de polyamide une couche de polymère fonctionnalisé ayant des fonctions capables de réagir avec les fonctions greffées sur le polymère fluoré ce polymère fonctionnalisé étant compatible avec le polyamide.

10 Dans les structures précédentes la couche intérieure en contact avec le fluide à transporter ou à stocker peut contenir du noir de carbone, des nanotubes de carbone ou tout autre additif capable de la rendre conductrice pour éviter l'accumulation d'électricité statique.

15 A titre d'autre exemple de structures selon l'invention, on peut citer celle comprenant successivement une couche extérieure du polymère fluoré modifié par greffage par irradiation de l'invention et directement attachée à celle-ci une couche d'un substrat. La couche de polymère fluoré modifié par greffage par irradiation est utilisée comme couche de protection du substrat. Le substrat

20 peut être un élément de la carrosserie d'une automobile ou un élément d'architecture. Selon une variante cette structure comprend une couche de polymère fluoré, de préférence du PVDF, disposée du côté du polymère fluoré modifié par greffage par irradiation. C'est-à-dire que la structure comprend successivement une couche de polymère fluoré, de préférence du PVDF, une

25 couche constituée du polymère fluoré modifié par greffage par irradiation selon l'invention et directement attachée à celle-ci la une couche d'un substrat. La couche de polymère fluoré modifié par greffage par irradiation est une couche de liant entre la couche de PVDF et la couche de substrat. Dans les structures précédentes on peut disposer entre la couche de polymère fluoré modifié par

30 greffage par irradiation et la couche de substrat une couche de polymère fonctionnalisé ayant des fonctions capables de réagir avec les fonctions greffées sur le polymère fluoré ce polymère étant compatible avec le substrat.

Le polymère fluoré modifié peut aussi être utilisé en tant que revêtement anticorrosion d'une surface métallique, laquelle aura été éventuellement au préalable recouverte d'un primaire d'adhésion.

5

Le polymère fluoré modifié par greffage par irradiation ou le PVDF utilisé en couche de protection d'un substrat peut contenir les additifs habituels anti-UV et/ou les charges absorbantes de rayonnement.

- 10 Ces structures peuvent être fabriquées par les techniques habituelles telles que l'extrusion, la coextrusion, la coextrusion soufflage, l'enduction, l'extrusion couchage.

[Exemples]

- 15 On a utilisé le polymère fluoré suivant :

Kynar® 720 : PVDF homopolymère de la société ATOFINA et de MVI (Melt Volume Index ou indice de fluidité en volume à l'état fondu) 10 cm³/10 min (230°C, 5kg).

- 20 Exemple 1 : selon l'invention

Un mélange à base de 97% de KYNAR® 720, de 1% d'undécylénate de zinc et de 2% d'anhydride maléïque est préparé à l'état fondu à 210°C, à un débit de 100 kg/heure sur une extrudeuse Werner 58 tournant à 200 tours/minute. Le mélange ainsi préparé est ensuite introduit dans un sac, l'air est chassé à l'aide
25 d'un balayage d'argon, puis irradié par une source de cobalt 60 sous une dose de 30 kgray à un débit de dose de 1,6 kgray/heure. Après cette étape d'irradiation, la quantité d'HF présente dans l'atmosphère du sac est mesurée à 0,5 ppm. Après cette étape d'irradiation le produit est dégazé à 240°C à 100 kg/heure de débit sur l'extrudeuse Werner 58 tournant à 400 tours/minute en
30 incorporant lors de ce dégazage sous 50 mbar, 0,5% d'IRGANOX® 1010 de la société CIBA. Le produit après cette étape de dégazage présente une couleur beige très peu prononcée. On obtient ainsi un PVDF sur lequel a été greffé 1%

d'anhydride maléïque et 0,5% d'undécylénate de zinc et contenant 0,5% d'IRGANOX® 1010.

5 Le produit obtenu est ensuite coextrudé sur une extrudeuse McNeil pour produire un tube 29/32. Le tube présente l'ordre des couches suivant de l'extérieur vers l'intérieur :

- une couche de Polyéthylène HD de densité = 0,94 (2,6 mm) ;
- une couche de LOTADER® AX 8840 (0,1 mm) de la société ARKEMA ;
- 10 • une couche du produit selon invention (0,3 mm).

L'adhésion obtenue est de l'ordre de 45N/cm juste après l'extrusion et de plus de 100 N/cm après 2 jours. La perméabilité du tube au mélange isooctane 42,5%, toluène 42,5% et 15% de méthanol à 40°C est de l'ordre de 1 gr/m².jour
15 après 180 jours de test et lorsque l'équilibre de perméation est obtenu. Le tube obtenu présente une couleur blanche laiteuse.

Exemple 2 : comparatif

20 Un mélange à base de 98% de KYNAR® 720, et de 2% d'anhydride maléïque est préparé à l'état fondu à 210°C, à 100 kg/heure de débit sur une extrudeuse Werner 58 tournant à 200 tours/minute. Le mélange ainsi préparé est ensuite introduit dans un sac et irradié par une source de cobalt 60 sous une dose de 30 kgray à un débit de dose de 1,6 kgray/heure. Après cette étape d'irradiation
25 la quantité d'HF mesurée dans l'atmosphère du sac est de 110 ppm. Après cette étape d'irradiation le produit est dégazé sous 50 mbar à 240°C à 100 kg/heure de débit sur une Werner 58 à 400 tours/minute. Le produit après cette étape de dégazage présente une couleur marron foncé. On obtient ainsi un PVDF sur lequel a été greffé 1% d'anhydride maléïque.

30

Le produit obtenu est ensuite coextrudé sur une extrudeuse McNeil pour produire un tube 29/32 en suivant l'ordre des couches suivant :

- une couche de Polyéthylène HD de densité = 0,94 (2,6 mm) ;

- une couche de LOTADER[®] AX 8840 (0,1 mm) de la société ARKEMA ;
- une couche du matériau préparé (0,3 mm).

5 L'adhésion obtenue est de l'ordre de 46N/cm juste après l'extrusion et de plus de 98 N/cm après 2 jours. La perméabilité au mélange isooctane 42,5%, toluène 42,5% et 15% de méthanol à 40°C du tube obtenu est de l'ordre de 1,2 gr/m².jour après 180 jours de test et lorsque l'équilibre de perméation est obtenu. Le tube obtenu présente une couleur marron.

REVENDICATIONS

1. Procédé de greffage par irradiation d'un composé greffable sur un polymère fluoré permettant d'éviter la déstabilisation du polymère fluoré comprenant les étapes suivantes :

a) on mélange le polymère fluoré à l'état fondu avec un composé greffable ;

b) le mélange obtenu en a) est mis sous forme de films, de plaques, de granulés ou de poudre ;

c) les produits de l'étape b) sont soumis, à une irradiation photonique (γ) ou électronique (β) sous une dose comprise entre 0,5 et 15 Mrad ;

d) éventuellement on soumet les produits de l'étape c) à un lavage et/ou un dégazage ;

et dans lequel un agent stabilisant est mélangé au polymère fluoré.

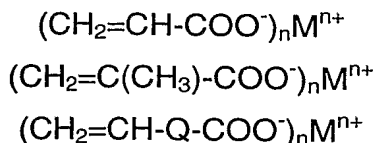
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'agent stabilisant est mélangé au polymère fluoré avant l'irradiation.

3. Procédé selon la revendication 2 dans lequel l'agent stabilisant est un antioxydant, un sel métallique greffable ou bien un mélange des deux.

4. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'agent stabilisant est un antioxydant mélangé au polymère fluoré après l'irradiation.

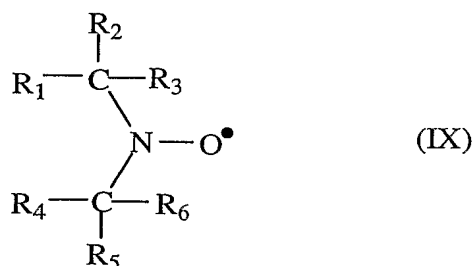
5. Procédé selon la revendication 4 dans lequel un sel métallique greffable est mélangé au polymère fluoré avant l'irradiation.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel l'agent stabilisant est un sel métallique greffable représenté par l'une des formules suivantes :



avec :

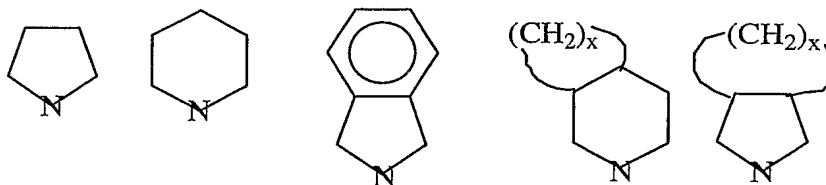
- 5 Q désignant un groupement aliphatique linéaire ou cyclique, éventuellement substitué, aromatique, éventuellement substitué,
M désignant un cation métallique de valence n pouvant être choisi parmi Ca^{2+} , Na^+ , Zn^{2+} .
- 10 7. Procédé selon la revendication 6 dans lequel le sel métallique greffable est l'undécylénate de zinc.
8. Procédé selon l'une des revendications 4 ou 5 dans lequel la teneur en sel métallique greffable à l'issue de l'étape a) est de 0,1 à 10%, de préférence
- 15 0,1 à 5%, de sel métallique greffable pour 99,9 à 90%, de préférence 99,9 à 95% de polymère fluoré.
9. Procédé selon les revendications 3 à 8 dans lequel l'antioxydant est un monophénol alkylé, une hydroquinone alkylée, un alkylidène bisphénol,
- 20 composé benzylique, un cylaminophénol, un phosphite, un phosphonite ou un nitroxyde de formule générale :



dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 et R_6 désignent des groupements :

- 25 - alkyles linéaires ou branchés en C_1 - C_{20} , de préférence en C_1 - C_{10} tels que méthyle, éthyle, propyle, butyle, isopropyle, isobutyle, tertibutyle, néopentyle, substitués ou non,
- aryles en C_6 - C_{30} substitués ou non tels que benzyle, aryl(phényl) cycliques saturés en C_1 - C_{30}

et dans laquelle les groupements R_1 et R_4 peuvent faire partie d'une structure cyclique R_1 -CNC- R_4 éventuellement substituée pouvant être choisie parmi :



dans lesquelles x désigne un entier compris entre 1 et 12.

5

- 10.** Procédé selon la revendication 9 dans lequel l'antioxydant est le 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol, 2,6-di-tert-butylphénol (IRGANOX® 140), 2-tert-butyl-4,6-diméthylphénol, 2,6-di-tert-butyl-4-éthylphénol, 2,6-di-tert-butyl-4-n-butylphénol, 2,6-di-tert-butyl-4-isobutylphénol, 2,6-di-cyclopentyl-4-méthylphénol, 2-(β-méthylcyclohexyl)-4,6-diméthylphénol, 2,6-di-octa-decyl-4-méthylphénol, 2,4,6-tri-cyclohexylphénol, 2,6-di-tert-butyl-4-methoxyméthylphénol, o-tert-butylphénol, 2,6-dinonyl-4-méthylphénol, le 2,4-diméthyl-6-(1'-méthylundécyl)phénol, 2,4-diméthyl-6-(1'-méthylheptadécyl)phénol, tetrakis-(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxyméthyl)méthane (IRGANOX® 1010), thiodiéthylène bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate (IRGANOX® 1035), octadécyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate (IRGANOX® 1076).

- 11.** Procédé selon l'une des revendications 3 à 10 dans lequel la teneur en antioxydant est de 0,001 à 2%, de préférence 0,001 à 1%, pour 99,999 à 98%, de préférence 99,999 à 99%, de polymère fluoré.

- 12.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le polymère fluoré est le PVDF.

25

- 13.** Procédé selon la revendication 12 dans lequel le PVDF contient au moins 85% en poids de VDF.

14. Structure comprenant au moins une couche du polymère fluoré modifié par greffage par irradiation préparé selon le procédé de l'une quelconque des revendications précédentes et au moins une couche d'un autre matériau.

5 **15.** Bouteilles, réservoirs, conteneurs, tuyaux, récipients, films et emballages fabriqués avec une structure de la revendication 14.

10 **16.** Structure comprenant une couche intérieure en contact avec le fluide à transporter ou à stocker constituée du polymère fluoré modifié par greffage par irradiation fabriqué selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 et directement attachée à celle-ci une couche extérieure de polyoléfine.

15 **17.** Structure selon la revendication 16 dans laquelle une couche de PVDF est disposée du côté de la couche de polymère fluoré modifié par greffage par irradiation.

20 **18.** Structure selon la revendication 16 ou 17 dans laquelle on dispose entre la couche de polymère fluoré modifié par greffage par irradiation et la couche de polyoléfine une couche de polyoléfine fonctionnalisée ayant des fonctions capables de réagir avec les fonctions greffées sur le polymère fluoré.

25 **19.** Structure comprenant une couche constituée du polymère fluoré modifié par greffage par irradiation fabriqué selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 disposée entre 2 couches de polyoléfine.

30 **20.** Structure selon la revendication 19 dans laquelle on dispose entre la couche de polymère fluoré modifié par greffage par irradiation et l'une ou les 2 couches de polyoléfine une couche de polyoléfine fonctionnalisée ayant des fonctions capables de réagir avec les fonctions greffées sur le polymère fluoré.

21. Structure comprenant une couche intérieure en contact avec le fluide à transporter ou à stocker constituée du polymère fluoré modifié par greffage par

irradiation fabriqué selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 et directement attachée à celle-ci une couche extérieure de polyamide.

5 **22.** Structure selon la revendication 21 dans laquelle une couche de PVDF est disposée du côté de la couche de polymère fluoré modifié par greffage par irradiation.

10 **23.** Structure selon la revendication 21 ou 22 dans laquelle on dispose entre la couche de polymère fluoré modifié par greffage par irradiation et la couche de polyamide une couche de polymère fonctionnalisé ayant des fonctions capables de réagir avec les fonctions greffées sur le polymère fluoré, ce polymère fonctionnalisé étant compatible avec le polyamide.

15 **24.** Structure selon l'une quelconque des revendications 16 à 23 dans laquelle la couche intérieure en contact avec le fluide à transporter ou à stocker peut contenir du noir de carbone, des nanotubes de carbone ou tout autre additif capable de la rendre conductrice pour éviter l'accumulation d'électricité statique.

20 **25.** Structure comprenant une couche extérieure constituée du polymère fluoré modifié par greffage par irradiation fabriqué selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 et directement attachée à celle-ci une couche d'un substrat.

25 **26.** Structure selon la revendication 25 dans laquelle une couche de PVDF est disposée du côté de la couche de polymère fluoré modifié par greffage par irradiation.

30 **27.** Structure selon la revendication 25 ou 26 dans laquelle on dispose entre la couche de polymère fluoré modifié par greffage par irradiation et la couche de substrat une couche de polymère fonctionnalisé ayant des fonctions

capables de réagir avec les fonctions greffées sur le polymère fluoré, ce polymère fonctionnalisé étant compatible avec le substrat.

28. Polymère fluoré sur lequel est greffé par irradiation un composé greffable
5 et stabilisé par antioxydant(s).

29. Polymère fluoré sur lequel est greffé un composé greffable et stabilisé
par un sel métallique greffable et par antioxydant(s).

10 30. Polymère fluoré selon la revendication 28 ou 29 dans lequel la teneur en
antioxydant est de 0,001 à 2%, de préférence 0,001 à 1%, pour 99,999 à 98%,
de préférence 99,999 à 99%, de polymère fluoré.

15 31. Polymère fluoré sur lequel est greffé un composé greffable et stabilisé
par un sel métallique greffable.

20 32. Polymère fluoré selon l'une des revendications 29 à 31 dans lequel la
teneur en composé greffable greffé, c'est-à-dire lié au polymère fluoré par une
liaison covalente, est de 0,1 à 5%, de préférence 0,1 à 2,5%, pour 99,9 à
95,0%, de préférence 99,9 à 97,5%, de polymère fluoré.

25 33. Polymère fluoré selon l'une des revendications 29 à 32 dans lequel la
teneur en sel métallique greffé, c'est-à-dire lié au polymère fluoré par une
liaison covalente, est de 0,1 à 5%, de préférence 0,1 à 2,5%, pour 99,9 à
95,0%, de préférence 99,9 à 97,5%, de polymère fluoré.

34. Polymère fluoré selon l'une des revendications 29 à 33 dans lequel le sel
métallique greffable est l'undécylénate de zinc.

30 35. Polymère fluoré selon l'une des revendications 29 à 33 dans lequel le sel
métallique greffable est l'undécylénate de calcium.

36. Polymère fluoré selon l'une des revendications 29 à 33 dans lequel le sel métallique greffable est l'undécylénate de sodium.

37. Polymère fluoré selon l'une des revendications 28 à 36 dans lequel le polymère fluoré est le PVDF.

38. Polymère selon la revendication 37 dans lequel le PVDF contient au moins 85% en poids de VDF.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/003399

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F259/08 C08J7/18 C08J3/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J C08F B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 367 579 A (BICC PUBLIC LIMITED COMPANY) 9 May 1990 (1990-05-09) claims; examples -----	1-28, 30, 32-38
X	US 4 353 961 A (GOTCHER ET AL) 12 October 1982 (1982-10-12) column 9, lines 47-66; example V column 2, line 1 - line 27 -----	1-28, 30, 32-38
X	US 5 409 997 A (MURPHY DECEASED CHARLES V) 25 April 1995 (1995-04-25) column 4, line 30 - column 5, line 55; claims; examples column 3, line 65 - column 4, line 15 ----- -/--	1-38

☒ Further documents are listed in the continuation of box C

☒ Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 June 2005

Date of mailing of the international search report

01.07.2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P B 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Baekelmans, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/003399

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 90/15828 A (RAYCHEM CORPORATION) 27 December 1990 (1990-12-27)	1-27
X	examples 4,5	28,30, 32-38
X	----- EP 0 163 825 A (ALLIED CORPORATION; AUSIMONT, U.S.A., INC) 11 December 1985 (1985-12-11) page 5, line 13 - line 17; claims; examples	28,30, 32-38
X	----- CH 654 318 A5 (ICI AUSTRALIA LIMITED) 14 February 1986 (1986-02-14) example 27	28,30, 32-38
X	----- US 3 846 267 A (TABATA Y,JA ET AL) 5 November 1974 (1974-11-05) column 4, line 16 - line 19; claims	28,30, 32-38
X	----- EP 1 227 134 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD) 31 July 2002 (2002-07-31) paragraph '0043!; claims; examples	28,30, 32-38

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/003399

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0367579	A	09-05-1990	EP 0367579 A2	09-05-1990
US 4353961	A	12-10-1982	US 4155823 A	22-05-1979
			AU 519895 B2	07-01-1982
			AU 2957677 A	26-04-1979
			BE 859554 A1	10-04-1978
			CA 1089596 A1	11-11-1980
			DE 2745898 A1	20-04-1978
			FR 2367603 A1	12-05-1978
			GB 1592979 A	15-07-1981
			IL 53104 A	30-01-1981
			IN 147213 A1	22-12-1979
			IT 1113641 B	20-01-1986
			NL 7711217 A ,B,	14-04-1978
			SG 43083 G	11-01-1985
US 5409997	A	25-04-1995	WO 9512634 A1	11-05-1995
WO 9015828	A	27-12-1990	WO 9015828 A1	27-12-1990
EP 0163825	A	11-12-1985	CA 1257873 A1	25-07-1989
			DE 3564813 D1	13-10-1988
			EP 0163825 A2	11-12-1985
			JP 60231730 A	18-11-1985
CH 654318	A5	14-02-1986	NONE	
US 3846267	A	05-11-1974	JP 48038218 B	16-11-1973
			JP 48038219 B	16-11-1973
			JP 48038465 B	17-11-1973
EP 1227134	A	31-07-2002	EP 1227134 A1	31-07-2002
			WO 0116234 A1	08-03-2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2004/003399

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08F259/08 C08J7/18 C08J3/28

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08J C08F B32B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Categorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 367 579 A (BICC PUBLIC LIMITED COMPANY) 9 mai 1990 (1990-05-09) revendications; exemples -----	1-28, 30, 32-38
X	US 4 353 961 A (GOTCHER ET AL) 12 octobre 1982 (1982-10-12) colonne 9, ligne 47-66; exemple V colonne 2, ligne 1 - ligne 27 -----	1-28, 30, 32-38
X	US 5 409 997 A (MURPHY DECEASED CHARLES V) 25 avril 1995 (1995-04-25) colonne 4, ligne 30 - colonne 5, ligne 55; revendications; exemples colonne 3, ligne 65 - colonne 4, ligne 15 ----- -/--	1-38

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités

A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 juin 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

01.07.2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Baekelmans, D

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Deposition Internationale No
PCT/FR2004/003399

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no des revendications visées
A	WO 90/15828 A (RAYCHEM CORPORATION) 27 décembre 1990 (1990-12-27)	1-27
X	exemples 4,5 -----	28,30, 32-38
X	EP 0 163 825 A (ALLIED CORPORATION; AUSIMONT, U.S.A., INC) 11 décembre 1985 (1985-12-11) page 5, ligne 13 - ligne 17; revendications; exemples -----	28,30, 32-38
X	CH 654 318 A5 (ICI AUSTRALIA LIMITED) 14 février 1986 (1986-02-14) exemple 27 -----	28,30, 32-38
X	US 3 846 267 A (TABATA Y,JA ET AL) 5 novembre 1974 (1974-11-05) colonne 4, ligne 16 - ligne 19; revendications -----	28,30, 32-38
X	EP 1 227 134 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD) 31 juillet 2002 (2002-07-31) alinéa '0043!; revendications; exemples -----	28,30, 32-38

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2004/003399

Cadre II Observations – lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 2 de la première feuille)

Conformément à l'article 17.2)a), certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche pour les motifs suivants:

1. ☐ Les revendications n^{os} se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir:
2. ☐ Les revendications n^{os} se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:
3. ☐ Les revendications n^{os} sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

Cadre III Observations – lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 3 de la première feuille)

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

voir feuille supplémentaire

1. ☒ Comme toutes les taxes additionnelles ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.
2. ☐ Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prêtaient ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, l'administration n'a sollicité le paiement d'aucune taxe de cette nature.
3. ☐ Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n^{os}
4. ☐ Aucune taxe additionnelle demandée n'a été payée dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n^{os}

Remarque quant à la réserve

- ☐ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant.
- ☒ Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs (groupes d') inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. revendications: 1-27

Un procédé comprenant les étapes suivantes:

- a) mélange d'un polymère fluoré à l'état fondu avec un composé greffable,
 - b) le mélange obtenu en a) est mis en forme,
 - c) le produit obtenu en b) est soumis à une irradiation photonique ou électronique,
- et dans lequel un agent stabilisant est mélangé au polymère fluoré.

2. revendications: 31, 29, 30 (partie), 32-38 (parties)

Polymère fluoré sur lequel est greffé un composé greffable et stabilisé par un sel métallique.

3. revendications: 28, 30 (partie), 32-38 (parties)

Polymère fluoré sur lequel est greffé par irradiation un composé greffable et stabilisé par antioxydant(s).

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets :

Dep. de l'Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle No

PCT/FR2004/003399

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0367579	A	09-05-1990	EP 0367579 A2	09-05-1990
US 4353961	A	12-10-1982	US 4155823 A	22-05-1979
			AU 519895 B2	07-01-1982
			AU 2957677 A	26-04-1979
			BE 859554 A1	10-04-1978
			CA 1089596 A1	11-11-1980
			DE 2745898 A1	20-04-1978
			FR 2367603 A1	12-05-1978
			GB 1592979 A	15-07-1981
			IL 53104 A	30-01-1981
			IN 147213 A1	22-12-1979
			IT 1113641 B	20-01-1986
			NL 7711217 A ,B,	14-04-1978
			SG 43083 G	11-01-1985
US 5409997	A	25-04-1995	WO 9512634 A1	11-05-1995
WO 9015828	A	27-12-1990	WO 9015828 A1	27-12-1990
EP 0163825	A	11-12-1985	CA 1257873 A1	25-07-1989
			DE 3564813 D1	13-10-1988
			EP 0163825 A2	11-12-1985
			JP 60231730 A	18-11-1985
CH 654318	A5	14-02-1986	AUCUN	
US 3846267	A	05-11-1974	JP 48038218 B	16-11-1973
			JP 48038219 B	16-11-1973
			JP 48038465 B	17-11-1973
EP 1227134	A	31-07-2002	EP 1227134 A1	31-07-2002
			WO 0116234 A1	08-03-2001